

SYNTHESES DE DERIVES ORGANOSTANNIQUES FLUORES

F. MEGANEM, A. BELHADJ YAHIA

Département de chimie, Ecole normale supérieure, 7021 Jarzouna (Bizerte), Tunisie

(Soumis en février 1991, accepté en novembre 1991)

RESUME

Nous avons synthétisé huit nouveaux dérivés organostanniques fluorés par différentes méthodes. Les nouveaux produits, correspondant aux structures prévues, sont caractérisés par spectroscopie RMN et analyse élémentaire.

ABSTRACT

We synthesised eight new organostannic fluorine derivatives by different synthetic ways. The new products had expected structure proved by NMR spectroscopy and elemental analysis.

INTRODUCTION

Les organostanniques fluorés peuvent être obtenus à partir de tétraalkylétains, de triorganoïdoétains ou à partir de dérivés porteurs de groupements partants tel que le diméthylammonio-phényle. Les tétraalkylétains utilisés sont très souvent disponibles dans le commerce. Les dérivés non commerciaux précurseurs sont transformés en dérivés fluorés.

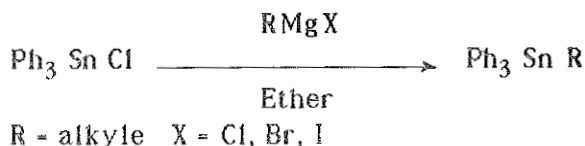
I-PREPARATIONS DES DERIVES PRECURSEURS

Des organostanniques symétriques ou dissymétriques obtenus à partir du triphénylchloroétain sont transformés en dérivés iodés.

A- Préparations des tétraorganoétains

Les synthèses qui suivent sont réalisées par combinaison des deux réactions de substitution nucléophile aux moyens d'organomagnésiens et de substitution électrophile à l'iode.

La première étape sera la condensation d'un organomagnésien sur le chlorotriphénylétain pour mener à un alkyltriphénylétain.



Tous les alkyltriphénylétains obtenus avec des bons rendements ont été purifiés par recristallisations dans l'hexane.

Par une suite de réactions des deux types cités plus haut il a été possible d'accéder au méthyl phényl di α - naphylétain (schéma 1) et au méthylisopropyl diphénylétain (schéma 2).

Schéma 1 :

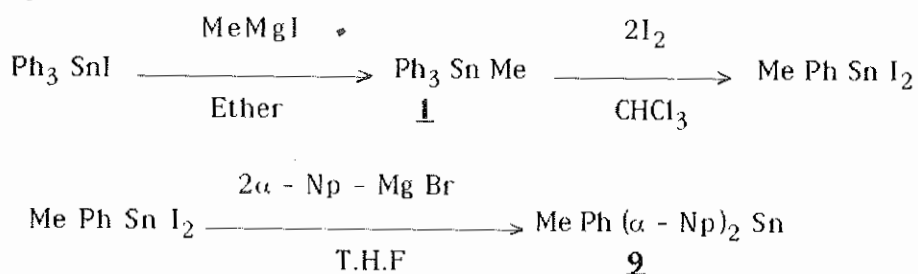
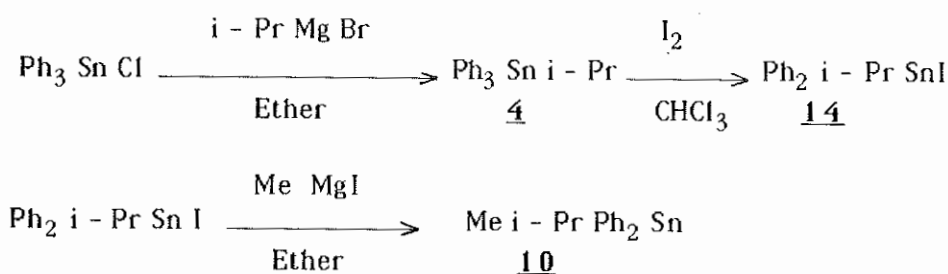


Schéma 2 :



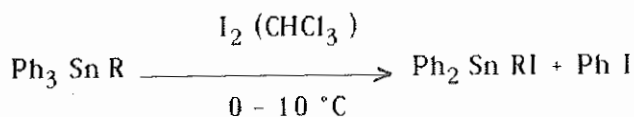
Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I

TABLEAU I

N°	Composés	Rdt %	F° C
1	Ph ₃ Sn Me	80	63
2	Ph ₃ Sn Et	70	58
3	Ph ₃ Sn n-Pr	85	99
4	Ph ₃ Sn i - Pr	85	100
5	Ph ₃ Sn n - Bu	65	60
6	Ph ₃ Sn n - Hex	85	52
7	Ph ₃ Sn c - Hex	85	128
8	Ph ₃ Sn n - Hep	85	<40
9	Me Ph (α - Np) ₂ Sn	67	126 - 7
10	Me i - Pr Ph ₂ Sn	82	E/10 ⁻³ -89-90

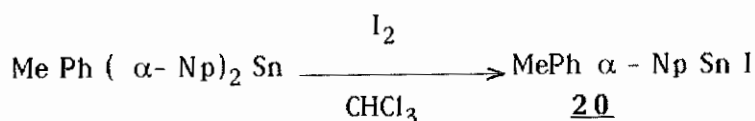
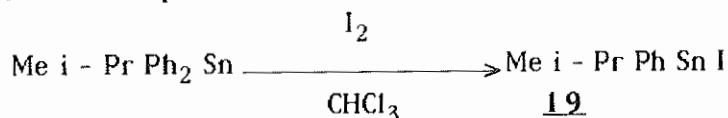
B- Préparations des dérivés iodés

Les alkyl iododiphényl étains sont obtenus par substitution (Réf.1) des tetraorganoétains, précédemment synthétisés, à l'iode. Cette réaction est menée dans le chloroforme à l'abri de la lumière selon le schéma suivant :



Les alkyl iododiphénylétains synthétisés sont des liquides relativement stables pouvant être purifiés par distillation sous vide secondaire.

Le méthyl phényl α - naphtyl iodo étain et le méthyl phényl isopropyl iodo étain ont été obtenus par la même méthode.

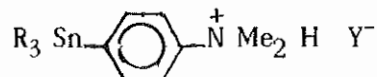


Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II

TABLEAU .II

N°	Composés	Rdt%	E/10 ⁻³ mmHg
11	Ph ₂ Me Sn I	87	150 - 3
12	Ph ₂ Et Sn I	88	157
13	Ph ₂ n - Pr Sn I	90	163
14	Ph ₂ i - Pr Sn I	83	120 (E/10 ⁻⁴)
15	Ph ₂ n - Bu Sn I	80	167
16	Ph ₂ n - Hex Sn I	90	186-9
17	Ph ₂ n - Hep Sn I	74	192
18	Ph ₂ SnI ₂	78	F = 40
19	Ph Me i - Pr Sn I	78	80
20	Ph Me α - NpSn I	92	120

Enfin dans un travail précédent (Réf.2) nous avons donné la méthode de synthèse du précurseur portant le groupement diméthyl ammoniophényle de structure :



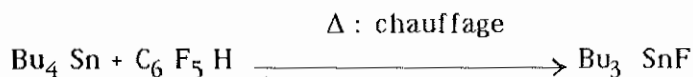
II- METHODES DE SYNTHESSES DES DERIVES FLUORES

A- A partir de tétraalkylétains

L'action directe du fluor sur le tétraméthylétain à chaud mène par un mécanisme radicalaire au triméthyl fluoroétain (Réf.3).

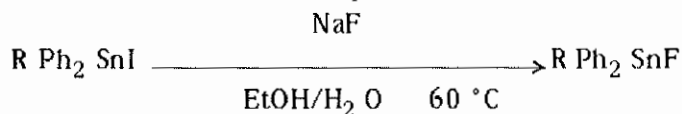


De même le pentafluorobenzène réagit sur le tétrabutyl étain par un mécanisme radicalaire pour mener au tributylfluoroétain (Réf.4).



B- A partir des dérivés iodés organostanniques

Le fluorure de sodium ou de potassium (Réf.5) réagit sur les dérivés iodés par une réaction de substitution nucléophile dans un milieu éthanol-eau pour mener aux dérivés fluorés par des rendements presque quantitatifs.



Les dérivés fluorés se présentent sous forme de cristaux insolubles dans l'eau à très haut point de fusion.

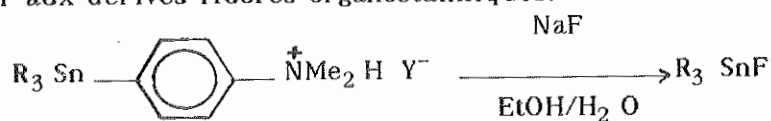
Les résultats acquis sont regroupés dans le tableau III.

TABLEAU. III

N°	Composés	Rdt%	F°C
21	Ph ₂ Me SnF	83	331
22	Ph ₂ Et SnF	95	317
23	Ph ₂ n - Pr SnF	80	304
24	Ph ₂ n - Bu SnF	93	285
25	Ph ₂ n - Hex SnF	94	252
26	Ph ₂ n - Hep SnF	90	172
27	Ph Me _i - Pr SnF	90	180
28	Ph Me _α - Np SnF	95	210

C- A partir d'organostanniques substitués au diméthyl ammoniophényle

On avait montré dans un travail antérieur le caractère bon partant du groupe diméthyl ammoniophényle fixé à l'étain (Réf.2). En effet ce groupement est substitué par les nucléophiles tel que l'anion fluorure pour mener aux dérivés fluorés organostanniques.



Y^- = anion carboxylate

On a pu obtenir les dérivés fluorés **27** et **28** par cette dernière méthode avec des rendements comparables à ceux enregistrés plus haut .

III- CARACTERISATION DES DERIVES FLUORES

Les dérivés organostanniques synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie de RMN du proton et par analyse élémentaire. Les analyses centésimales des dérivés organostanniques fluorés sont regroupées dans le tableau IV.

Les caractéristiques de RMN de ces dérivés sont regroupées dans le tableau V.

TABLEAU .IV
Analyse Centesimale des dérivés organostanniques fluorés

N°	Formule	% C		% H		% Sn		% F	
		Calculé/Trouvé	Calculé/Trouvé	Calculé/Trouvé	Calculé/Trouvé	Calculé/Trouvé	Calculé/Trouvé	Calculé/Trouvé	Calculé/Trouvé
21	C ₁₃ H ₁₃ SnF	50,87-50,68		4,27-4,32		38,67-38,52		6,19-6,26	
22	C ₁₄ H ₁₅ SnF	52,39-52,44		4,71-4,58		36,98-37,12		5,92-5,76	
23	C ₁₅ H ₁₇ SnF	53,78-53,65		5,11-5,26		35,43-35,29		5,67-5,80	
24	C ₁₆ H ₁₉ SnF	55,06-55,18		5,49-5,31		34,01-34,20		5,44-5,29	
25	C ₁₈ H ₂₃ SnF	57,34-57,20		6,15-6,31		31,48-31,35		5,04-5,15	
26	C ₁₉ H ₂₅ SnF	58,35-58,50		6,44-6,31		30,35-30,46		4,86-4,74	
27	C ₁₀ H ₁₅ SnF	44,01-43,97		5,54-5,68		43,49-43,34		6,96-7,08	
28	C ₁₇ H ₁₅ SnF	57,19-57,23		4,24-4,10		33,25-33,40		5,32-5,19	

TABLEAU V

N°	Composés	Solvant	δ (ppm)Réf:TMS*
21	(C ₆ H ₅) ₂ Sn F CH ₃ (b) (a)	DMSO - d ₆	a = s, 3H, 0.6 b = m, 10H, 7. à 8.
22	(C ₆ H ₅) ₂ Sn F (CH ₂ CH ₃) (c) (b) (a)	DMSO - d ₆	a = t, 3H, 1.1 b = q, 2H, 3.4 c = m, 10H, 7. à 7.7
23	(C ₆ H ₅) ₂ Sn F (CH ₂ CH ₂ CH ₃) (b) (a)	DMSO - d ₆	a = 2 massifs 7H, 1.2, 1.8 b = m, 10H, 7. à 7.7
24	(C ₆ H ₅) ₂ Sn F (C ₄ H ₉) (b) (a)	DMSO - d ₆	a = 2 massifs, 9H, 0.65, 1.65 b = m, 10H, 7. à 7.7
25	(C ₆ H ₅) ₂ Sn F (C ₆ H ₁₃) (b) (a)	DMSO - d ₆	a = m, 13H, 0.6 à 1.8 b = m, 10H, 7. à 7.8
26	(C ₆ H ₅) ₂ Sn F (C ₇ H ₁₅) (b) (a)	DMSO - d ₆	a = 3 massifs, 15H, 0.7, 1.3, 1.6 b = m, 10H, 7.2 à 7.8
27 (Réf.2)	(C ₆ H ₅)(CH ₃)Sn F CH (CH ₃) ₂ (d) (c) (b) (a)	DMSO - d ₆	a = d, 6H, 1.24 Jab = 5Hz b = m, 1H, 2.1 c = s, 3H, 0.32 d = m, 5H, 7. à 8.
28 (Réf.2)	(C ₆ H ₅)(CH ₃) Sn F (C ₁₀ H ₇) (b) (a) (b)	Py - d ₅	a = s, 3H, 0.93 b = m, 12H, 7. à 8

*Spectres de RMN enregistrés sur Varian S - 60 T

IV - DOMAINES D'APPLICATION

Parallèlement à la synthèse des organostanniques et depuis plusieurs années des études ont été faites pour tester les produits obtenus dans divers domaines. Un certain nombre de ces dérivés a trouvé une application industrielle dans le domaine de la stabilisation de polymères et

d'élaboration de revêtements de protection du bois et de certains métaux (Réf.6). Dans le domaine agricole d'autres composés servent à la préparation de formulations insecticides et fongicides. Des organostanniques mono halogénés dont les dérivés fluorés, ont montré une activité fongicide intéressante (Réf.7). Des dérivés dihalogénés organostanniques ont montré une activité antitumorale, contre la leucémie P-388 chez la souris, comparable à celle des drogues antitumorales dérivées du platine (Réf.8). Les nouveaux dérivés fluorés organostanniques synthétisés au cours de ce travail sont actuellement testés pour d'éventuelles applications dans certains domaines industriels.

REFERENCES

- 1 a- M.LEQUAN, F.MEGANEM et Y.BESACE, *J.organometal. Chem*, 131, (1977), pp231-38.
b - A.BEL HADJ YAHIA, *DEA Chimie TUNIS* (1981).
- 2 a- M.LEQUAN, F.MEGANEM et Y.BESACE, *J.Organometal. Chem*, 113 (1976), C13.
b- F.MEGANEM, 6ème Congrès des Chimistes Arabes IRAK, février (1980).
c- F.MEGANEM, *J.Soc. Chim. TUNISIE*, 3 (1980), pp13-19.
- 3 J.A.CRAMEER, R.S.IYER et F.S. ROWLAND, *J.Amer. Chem.Soc.*,95, (1973),643
- 4 D.DUNN, D.OLDFIELD ; *J.Organometal. Chem*. 54, (1973) C11.
- 5 G.J.D. PEDDLE et G. REDL, *J.Organometal. Chem* 23 (1970), pp461 - 3.
- 6 a- G.AYREY, F.P.MAN et R. C.POLLER, *J.Organometal. Chem*.173, (1979), pp171.
b- N.A. GHANEM, M.M.A. EL. MALEK : *corros. cotrom. coat. Pap. Meet.* (1978), (Pub, 1979), P.391 - 8. C.A : 91. 124943 h.
- 7 a- J.R. STRUNK, L.W.HUBBARD et R.E.GRAHAME. Jr (Uniroyal Inc) U.S. 4, 160, 846, 10 Jul. 1979, Appl, 536, 678, 26 Dec. 1974, 30 PP, C.A : 91. 118689 P.
b- D.K. DANDGE, C.TAYLOR, J.P.HELLER. *J.Polymer. Sa, Part-A : Polym-Chem* (1989) 27 - (3), pp1053 - 63.
c- Z.A. Zagulyaeva, V.V. YANKOV, N.A. IVANOVA, (U.S.S.R) *Probl, Sokhranosti.Dok.Mater.* (1977), 77 - 8 (Russ.), C.A : 91, 125155 q.
- 8 A.J. CROWE, P.J. SMITH, A.GHANEM, *Chem, Biol - Interact - 32.* (1-2), (1980), pp171-8.